

1-3

**ALUMINUM NITRIDE-BASED POWDER AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP5147910  
Publication date: 1993-06-15  
Inventor(s): MIYAI TAKESHI; others: 02  
Applicant(s): SUMITOMO CHEM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP5147910  
Application Number: JP19910309040 19911125  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B21/072; C04B35/58  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To produce aluminum nitride-based powder suitable for compacting by a doctor blade method.

**CONSTITUTION:** This aluminum nitride-based powder has 1.5-5 $\mu$ m main particle diameter,  $\leq 15$ wt.% content of fine particle having  $< 1 \mu$ m particle diameter and  $\leq 3.5 \text{ m}^2/\text{g}$  BET specific surface area, gives a green compact having  $\geq 1.65 \text{ g/cm}^3$  density and contains 0.5-10wt.% (expressed in terms of oxide) lanthanoid and 70-500ppm (expressed in terms of element) sulfur.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

JPH5-147910

[Title of the Invention]

ALUMINUM NITRIDE-BASED POWDER AND PRODUCTION METHOD  
OF THE SAME

[Abstract]

[Object] To provide an aluminum nitride-based powder suitable for formation by a doctor blade method, and a production method of the same.

[Configuration] An aluminum nitride-based powder has: a mean particle diameter of 1.5  $\mu\text{m}$  to 5  $\mu\text{m}$ ; the content of a fine particle, having a particle diameter of 1  $\mu\text{m}$  or less, of 15% by weight or less; a BET specific surface area of 3.5  $\text{m}^2/\text{g}$  or less; and a pressurized powder body density of 1.65  $\text{g}/\text{cm}^3$  or more, and contains: 0.5 to 10% by weight of lanthanides in terms of its oxide; and 70 to 500 ppm of sulfur as sulfur element.

[Claims]

1. An aluminum nitride-based powder having: a mean particle diameter of 1.5  $\mu\text{m}$  to 5  $\mu\text{m}$ ; the content of a fine particle, having a particle diameter of 1  $\mu\text{m}$  or less, of 15% by weight or less; a BET specific surface area of 3.5  $\text{m}^2/\text{g}$  or less; and a pressurized powder body density of 1.65  $\text{g}/\text{cm}^3$  or more, the aluminum nitride-based powder containing: 0.5 to 10% by weight of lanthanides in terms of its oxide; and 70 to 500 ppm of sulfur as sulfur element.

2. A production method of an aluminum nitride-based powder

according to claim 1, comprising: mixing an alumina powder and a carbon powder; firing the mixture in atmosphere containing nitrogen; and removing the excess carbon powder after the firing by firing in oxidizing atmosphere, wherein 0.5 to 10% by weight of lanthanide compounds are contained in terms of oxides in the aluminum nitride-based powder to be produced, and sulfur is contained in an amount of 0.1 to 1 parts by weight in 100 parts by weight of the carbon.

#### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

#### [Field of the Invention]

The present invention particularly relates to an aluminum nitride-based powder suitable for formation by a doctor blade method, and a production method of the same.

[0002]

#### [Prior Art]

Aluminum nitride is excellent in heat releasing property since it has a thermal conductivity several to ten and several times as high as that of alumina and also has high insulating property and, additionally, a thermal expansion coefficient close to that of silicon chip. Consequently, aluminum nitride has drawn an attention as a material for circuit substrates for practically mounting in semiconductor chips and IC packaging materials for which high speed, high output capability, multifunctional property, and enlargement have been tried to be satisfactory.

[0003]

An aluminum nitride-based powder used for these materials is required to have good sintering property. Accordingly, an aluminum nitride-based fine powder has been developed so as to provide good sintering property. Further, purification to a high extent has been carried out so as to make a sintered body obtained from an aluminum nitride-based powder have high thermal conduction.

[0004]

A substrate and an IC package, which are practical industrial products, are obtained in many cases by forming a powder into sheet-like shape by a doctor blade method and firing sheet-like formed bodies to be products. However, since the most emphasis has been put on the sintering property and the thermal conductivity of the sintered body, a conventional aluminum nitride powder cannot be said to be a powder suitable for the doctor blade method; therefore, it has been expected for long to develop an aluminum nitride powder excellent in formability by the doctor blade method.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

An object of the present invention, therefore, is to provide an aluminum nitride-based powder which is suitable for formation by a doctor blade method, and a production method of the same.

[0006]

In order to carry out formation by a doctor blade method, it is required for an aluminum nitride powder to be a slurry by dispersing the powder in a liquid dispersion medium. At that time, a dispersant, a binder,

plasticizer, a sintering aid and the like are added.

[0007]

The mixture obtained in such a manner is subjected to dispersion treatment by a ball mill or an ultrasonic dispersion method to obtain a slurry in which the aluminum nitride powder is evenly dispersed. The slurry is formed into sheet shape on a carrier film by a doctor blade apparatus, and dried to obtain a sheet-like formed body with a thickness of 20  $\mu\text{m}$  to 2 mm.

[0008]

At the time of formation by the doctor blade method, a cracking problem sometimes occurs. When a sheet-like formed body is obtained by evaporating the dispersion medium from the slurry formed into a sheet shape, cracking occurs in the drying step in many cases. The cracking is supposed to occur because volume shrinkage is caused by the evaporation of the dispersion medium at the time of drying and, consequently, tensile stress affects the sheet-like formed body.

[0009]

It is required to remove a binder or the like added for the formation by firing before the main firing step in sintering process of the sheet-like formed body. In the binder removal step, it is required for the binder to be easily removed so as to suppress the residual carbon content as low as possible.

[0010]

The sheet-like formed body is converted to a dense sintered body by the sintering process, and the shrinkage ratio in this case greatly affects the

precision of a product. That is, when the formed body density is higher, the shrinkage ratio at the time of sintering is smaller to give a product with better size precision. Accordingly, it has been expected to develop an aluminum nitride-based powder from which a high formed body density can be obtained.

[0011]

As described above, an aluminum nitride-based powder suitable for doctor blade formation is required to satisfy many properties. However, no conventional aluminum nitride powder which satisfies all of these requirements has been made available so far.

[0012]

[Means for Solving the Problems]

Under such a situation, the present inventors have made investigations into an aluminum nitride powder suitable for doctor blade formation, have found that existence of sulfur can improve the sintering property and that coexistence of lanthanide compounds and sulfur in a raw material for nitridation reaction gives an aluminum nitride powder suitable for doctor blade formation, and have consequently accomplished the present invention.

[0013]

That is, the present invention provides an aluminum nitride-based powder having: a mean particle diameter of 1.5  $\mu\text{m}$  to 5  $\mu\text{m}$ ; the content of a fine particle, having a particle diameter of 1  $\mu\text{m}$  or less, of 15% by weight or less; a BET specific surface area of 3.5  $\text{m}^2/\text{g}$  or less; and a pressurized body density of 1.65  $\text{g}/\text{cm}^3$  or more, the aluminum nitride-based powder

containing: 0.5 to 10% by weight of lanthanides in terms of its oxide; and 70 to 500 ppm of sulfur as sulfur element. The present invention also provides a production method of an aluminum nitride-based powder, comprising: mixing an alumina powder and a carbon powder; firing the mixture in atmosphere containing nitrogen; and removing the excess carbon powder after the firing by firing in oxidizing atmosphere, wherein 0.5 to 10% by weight of lanthanide compounds are contained in terms of oxides in the aluminum nitride-based powder to be produced, and sulfur is contained in an amount of 0.1 to 1 parts by weight in 100 parts by weight of the carbon. Herein, lanthanides include elements covering from lanthanum (La) with an atomic number of 57 to lutetium (Lu) with an atomic number of 71.

[0014]

Hereinafter, the present invention will be described in detail. The range of the mean particle diameter of an aluminum nitride-based powder of the present invention is 1.5 to 5  $\mu\text{m}$ , more preferably 2 to 3  $\mu\text{m}$ . When the mean particle diameter is smaller than 1.5  $\mu\text{m}$ , cracking tends to be easily caused at the time of drying a sheet-like formed body by a doctor blade method, meanwhile when the mean particle diameter exceeds 5  $\mu\text{m}$ , the sintering property is deteriorated.

[0015]

The BET specific surface area of the aluminum nitride-based powder of the present invention is preferably 3.5  $\text{m}^2/\text{g}$  or less, more preferably 2.5  $\text{m}^2/\text{g}$  or less. When the BET specific surface area is higher than 3.5  $\text{m}^2/\text{g}$ , binder removal becomes difficult to result in increase of remaining carbon content after firing for binder removal. When the carbon content increases,

it causes an adverse effect on sintering to decrease the sintering density.

As an aluminum nitride-based powder excellent in binder removal property, it is required for the powder to have a small BET specific surface area relative to the particle diameter.

[0016]

The aluminum nitride-based powder of the present invention preferably contains fine particles with a particle diameter of 1  $\mu\text{m}$  or less in a content of 15% by weight or less. When the content of the fine particles exceeds 15% by weight, the binder removal property is deteriorated.

[0017]

The aluminum nitride-based powder of the present invention has a pressurized powder body density of preferably 1.65  $\text{g}/\text{cm}^3$  or more, more preferably 1.70  $\text{g}/\text{cm}^3$  or more. In the case where the pressurized powder body density as an aluminum nitride powder to be used for doctor blade formation is lower than 1.65  $\text{g}/\text{cc}$ , many agglomerated particles exist and that makes it impossible to obtain a sufficiently high formed body density. Herein, the pressurized powder body density means density of the formed body formed into a pellet by a die by a pressure of 1000  $\text{kg}/\text{cm}^2$ .

[0018]

Further, the aluminum nitride-based powder is required to evenly contain lanthanides as sintering aids for obtaining a highly dense sintered body with a high thermal conductivity. Addition of lanthanide compounds before nitridation reaction promotes grain growth owing to the effects as sintering aids in the nitridation reaction to make it possible to obtain a desired aluminum nitride-based powder. The content of the lanthanides is



preferably 0.5 to 10% by weight in terms of their oxides. It is further preferably in a range of 1 to 5% by weight.

[0019]

When the content of the lanthanides is lower than 0.5% by weight in terms of their oxides, the effect as sintering aids is insufficient and no effect for grain growth can be expected. Further, it results in deterioration of the density and the thermal conductivity of the sintered body. On the other hand, when the content exceeds 10% by weight, the grain growth proceeds too far extent and agglomerated particles tend to increase. Further, it leads to adverse results of deterioration of the density and the thermal conductivity of the sintered body.

[0020]

The aluminum nitride powder containing the lanthanides as sintering aids is required to also contain sulfur in a concentration of 70 to 500 ppm as sulfur element. When no sulfur is contained, since the aluminum nitride-based powder of the present invention has a mean particle size as relatively large as 1.5 to 5  $\mu\text{m}$ , although being excellent in the formability, the powder will be problematic in terms of the sintering property. Accordingly, in the present invention, coexistence of sulfur having auxiliary effect for sintering aids is found effective to improve the sintering property owing to the synergistic effect with the lanthanides.

[0021]

When the content of sulfur is smaller than 70 ppm as sulfur element in the aluminum nitride powder, no sufficient effect of sintering is observed and when it is more than 500 ppm, the remaining amount of sulfur in the

resulting sintered body becomes high and it leads to results of undesirable deterioration of the electric characteristics such as the insulating property, the dielectric loss and the like of the sintered body in the case the sintered body is produced.

[0022]

In the present invention, an alumina slurry is obtained by evenly dispersing an alumina powder with water, a dispersant, and binder by a known method and further adding a lanthanide compound thereto. Next, a carbon powder with sulfur or a compound containing sulfur is added so as to adjust the amount of sulfur to be 0.1 to 1 parts by weight in 100 parts by weight of carbon to obtain a uniform mixture which is dried to produce a raw material for nitridation reaction. The raw material for nitridation reaction is fired in atmosphere containing nitrogen and, after the firing, the excess carbon powder is removed by firing in oxidizing atmosphere to obtain an aluminum nitride-based powder.

[0023]

Herein, commonly known methods may be employed for the addition, mixing, drying, and firing steps.

[0024]

For example, in the case a dysprosium compound is evenly added to an alumina powder, a slurry is produced by dispersing an alumina powder at pH 8 or more and to the slurry is dropwise titrated an aqueous dysprosium nitrate solution and, simultaneously, an alkaline solution is titrated so as not to lower pH 8 or less and precipitate dysprosium hydroxide and to the consequently obtained slurry of alumina coated with the

precipitated dysprosium hydroxide is added a carbon powder and successively the slurry is mixed and dried to obtain a raw material for nitridation reaction. Even when another lanthanide compound is used in place of dysprosium compound, a similar method may be employed.

[0025]

As the dispersant, can be used ammonium polycarboxylates or surfactants.

[0026]

As the binder, can be used polyethylene glycol or poly(vinyl alcohol).

[0027]

As the alumina powder, those having a purity of 99.0% by weight or more and an average particle diameter of 0.2 to 4  $\mu\text{m}$  may be used.

[0028]

As the carbon powder, those having an average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  or less may be used. Generally, acetylene black and furnace black can be used.

[0029]

Herein, when sulfur is contained in a carbon powder, the carbon powder can be used as it is and when a carbon powder in which the amount of sulfur is 0.1 parts by weight or less in 100 parts by weight of the carbon powder itself is used, it is required to add sulfur as a single element or a compound containing sulfur to adjust the amount of sulfur to be 0.1 to 1 parts by weight in 100 parts by weight of the carbon powder.

[0030]

The compound containing sulfur may includes sulfates such as

aluminum sulfate, ammonium sulfate and the like and sulfides such as calcium sulfide, zinc sulfide and the like.

[0031]

The lanthanide compound to be employed may include oxides, nitrites, sulfates, formates and the like.

[0032]

The raw material for nitridation reaction obtained in such a manner is fired in nitrogen atmosphere to carry out nitridation reaction to obtain an aluminum nitride-based powder suitable for formation by doctor blade.

The nitrogen flow rate and the firing temperature at that time affect the nitridation reaction. When the nitrogen flow rate is 2 m<sup>3</sup> or more per an hour and per 1 kg of the raw materials for the nitridation reaction, an aluminum nitride-based powder of the present invention cannot be obtained in some cases. When the nitrogen flow rate is 0.05 m<sup>3</sup> or less, the nitridation reaction cannot be sufficiently promoted to result in an adverse consequence that the alumina particles in the center sometimes remain unreacted.

[0033]

The nitridation reaction is carried out generally at 1500 to 1800°C, more preferably at 1550 to 1700°C. When it is 1500°C or less, the alumina particles in the center sometimes remain unreacted and when it is 1800°C or more, sintering of the aluminum nitride-based particles proceeds and the agglomerated particles are increased to result in an adverse consequence that the particle diameter distribution becomes broad and the pressurized powder body density is considerably decreased.

[0034]

[Effects of the Invention]

With respect to an aluminum nitride-based powder of the present invention, the powder can provide a sheet, which scarcely causes cracking at the time of drying and has a high formed body density, and is thus remarkably industrially useful.

[0035]

Hereinafter, the contents of the present invention will be described practically with reference to examples; however, it is not intended that the present invention be limited to the following examples.

[0036]

It is noted that the characteristics of powders were measured by the following apparatus and methods.

[The mean particle diameter and the content of fine particles with a particle diameter of 1  $\mu\text{m}$  or less]

Sedigraph E 5000 manufactured by Micromeritics Co., Ltd.

3 g of an aluminum nitride-based powder was dispersed in 40 g of a 0.5 wt.% n-butanol solution, Ceramo D-18 produced by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., by treatment with ultrasonic wave for 10 minutes and subjected to the measurement. With respect to an alumina powder, 3 g of an alumina powder was dispersed in 47 g of an aqueous 0.01 wt.% sodium hexametaphosphate solution by treatment with ultrasonic wave for 10 minutes and subjected to the measurement.

[BET specific surface area]

A BET specific surface area measurement apparatus: Flowsorbe II 2300

model manufactured by Micromeritics Co., Ltd.

[Oxygen amount]

An oxygen and nitrogen-in-ceramic analyzer: EMGA-2800 manufactured by Horiba Co., Ltd.

A standard material: a silicon nitride powder R-005 manufactured by Japanese Fine Ceramics Association was employed.

[Pressurized powder body density]

Using a uniaxial die for a diameter of 20 mm, 3 g of an aluminum nitride-based powder was formed into a pellet-like shape by applying pressure of 1000 kg/cm<sup>2</sup> without adding a binder and the density thereof was calculated from the size and the weight.

[Sulfur content in carbon powder and aluminum nitride-based powder]

Fluorescent x-ray analyzer PW 1480 model manufactured by Phillips Co.

The sulfur content of a carbon powder containing sulfur about 2500 ppm was quantitatively measured by a wet way chemical analysis and the carbon powder was used as a standard reference of the fluorescent x-ray analyzer. The sulfur content was also calculated by proportional calculation from the pure intensity of K $\alpha$ -ray of sulfur.

[0037]

[Examples]

Example 1

In 1900 g of water were dissolved 8.3 g of Noigen EA-137 manufactured by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., 7.5 g of SN-DISPERSANT 5468 manufactured by San Nopco Ltd., and 29.4 g of polyethylene glycol (the average molecular weight: 1000) and further 2000 g

of an alumina powder produced by Sumitomo Chemical Co., Ltd. (purity: 99.7% by weight) and having a mean particle diameter of 0.4  $\mu\text{m}$ , a BET specific surface area of 8.2  $\text{m}^2/\text{g}$ , and a  $\text{Na}_2\text{O}$  content of 0.21% by weight was added thereto and dispersed by treatment with ultrasonic wave for 30 minutes to obtain an alumina slurry. To the obtained alumina slurry were dropwise titrated an aqueous dysprosium nitrate solution obtained by dissolving dysprosium oxide produced by Nippon Yttrium Co., Ltd. in 80 g of concentrated nitric acid and 120 g of water. The addition amount of the dysprosium oxide was equivalent to 3% by weight in the aluminum nitride-based powder to be produced. Simultaneously with the dropwise addition of the aqueous dysprosium nitrate solution, concentrated ammonium water was dropwise titrated so as to adjust pH around 9.5 and 82.5 g of SN-DISPERSANT 5468 was also titrated simultaneously to suppress the viscosity increase. About 75 g of the concentrated ammonium water was required. Furthermore, a solution obtained by dissolving 10.1 g of aluminum sulfate (having a sulfur content of 0.30 parts by weight to 100 parts by weight of a carbon powder) in 100 g of water was added. The slurry of alumina bearing dysprosium hydroxide obtained in such a manner and 941 g of a carbon powder (acetylene black) having a sulfur content of 0.0005 parts by weight or less in the 100 parts by weight of the carbon powder itself were mixed for 20 minutes by a particle granulator manufactured by Fuji-Sangyo Co., Ltd. and the obtained mixture was dried at 120°C for 15 hours to obtain a raw material for nitridation reaction. A tray made of a graphite was charged with 400 g of the raw material for nitridation reaction in a thickness of 15 mm and nitridation reaction was

carried out by firing the raw material at 1590°C for 8 hours in nitrogen current at a flow rate of 0.38 m<sup>3</sup> per 1 hour and 1 kg of the raw material for nitridation reaction. The temperature rising rate was controlled to be 2.6°C/minute. After the nitridation reaction, firing at 700°C for 2 hours in air was carried out to remove excess carbon and obtain an aluminum nitride-based powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1 and Table 2.

[0038]

#### Example 2

An alumina slurry was obtained in the similar manner to Example 1, except the amount of water was changed to be 1600 g. To the obtained alumina slurry was dropwise titrated 497 mL of an aqueous lanthanum nitrate solution manufactured by Nippon Yttrium Co., Ltd. The solution was adjusted to contain 100 g of lanthanum in terms of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1000 mL of the aqueous lanthanum nitrate solution. The amount of the aqueous lanthanum nitrate solution titrated was equivalent to 3% by weight in terms of lanthanum oxide in the aluminum nitride-based powder to be produced. Simultaneously with the dropwise titration of the aqueous lanthanum nitrate solution, concentrated ammonium water was dropwise titrated so as to adjust pH around 9.5 and 82.5 g of SN-DISPERSANT 5468 was also titrated simultaneously to suppress the viscosity increase. About 75 g of the concentrated ammonium water was required. Furthermore, a solution obtained by dissolving 10.1 g of aluminum sulfate (having a sulfur content of 0.30 parts by weight to 100 parts by weight of a carbon powder) in 100g of water was added. The slurry of alumina bearing lanthanum



hydroxide obtained in such a manner and 941 g of a carbon powder (acetylene black) having a sulfur content of 0.0005 parts by weight in the 100 parts by weight of the carbon powder itself were mixed for 20 minutes by a particle granulator and the obtained mixture was dried at 120°C for 15 hours to obtain a raw material for nitridation reaction. Using the obtained raw material for nitridation reaction, nitridation reaction was carried out and excess carbon powder was removed in the similar manner to Example 1 to obtain an aluminum nitride-based powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1 and Table 2.

[0039]

#### Reference Example 1

Using the aluminum nitride-based powder obtained in Example 1, 2 part by weight of triolein manufactured by Wako Pure Chemical Industries, Ltd. as a dispersant, 10 parts by weight of polyvinyl butyral manufactured by Sekisui Chemical Co., Ltd. as a binder, and 5 parts by weight of dioctyl phthalate manufactured by Wako Pure Chemical Industries, Ltd. as a plasticizer were added to 100 parts by weight of the aluminum nitride-based powder and using a mixture of toluene and ethanol at a ratio of 6 : 4 by weight as a dispersion medium, doctor blade formation was carried out to obtain a sheet-like formed body with a width of 100 mm. No cracking took place in the sheet-like formed body at the time of drying and the formed body density was as high as 1.76 g/cm<sup>2</sup>.

[0040]

#### Comparative Example 1

A raw material for nitridation reaction was obtained in the similar

manner to Example 1, except no aluminum sulfate was used in Example 1. A tray made of a graphite was charged with 400 g of the raw material for nitridation reaction in a thickness of 15 mm and nitridation reaction was carried out by firing the raw material at 1660°C for 8 hours in nitrogen current at a flow rate of 0.38 m<sup>3</sup> per 1 hour and 1 kg of the raw material for nitridation reaction. The temperature rising rate was controlled to be 2.6°C/minute. After the nitridation reaction, firing at 700°C for 2 hours in air was carried out to remove excess carbon and obtain an aluminum nitride-based powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1 and Table 2.

[0041]

#### Comparative Example 2

In 1800 g of water were dissolved 8.3 g of Noigen EA-137, 7.5 g of SN-DISPERSANT 5468, and 29.4 g of polyethylene glycol (the average molecular weight 1000) and further 2000 g of an alumina powder having a mean particle diameter of 0.4 µm, a BET specific surface area of 8.2 m<sup>2</sup>/g, and a Na<sub>2</sub>O content of 0.21% by weight was added thereto and further 4.71 g of a sulfur powder was added and dispersed by treatment with ultrasonic wave for 30 minutes to obtain an alumina slurry. The addition amount of sulfur was equivalent to 0.50 parts by weight to 100 parts by weight of a carbon powder to be mixed later. To the alumina slurry was added no dysprosium nitrate or lanthanum nitrate and the slurry and 941 g of a carbon powder (acetylene black) having a sulfur content of 0.0005 parts by weight in the 100 parts by weight of the carbon powder itself were mixed for 20 minutes by a particle granulator and the obtained mixture was dried at

120°C for 15 hours to obtain a raw material for nitridation reaction. Using the obtained raw material for nitridation reaction, nitridation reaction was carried out and excess carbon powder was removed in the similar manner to Comparative Example 1 to obtain an aluminum nitride-based powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1 and Table 2.

[0042]

### Comparative Example 3

In 1800 g of water were dissolved 8.3 g of Noigen EA-137, 7.5 g of SN-DISPERSANT 5468, and 29.4 g of polyethylene glycol (the average molecular weight 1000) and further 2000 g of an alumina powder having a mean particle diameter of 0.4  $\mu\text{m}$ , a BET specific surface area of 8.2  $\text{m}^2/\text{g}$ , and a  $\text{Na}_2\text{O}$  content of 0.21% by weight was added thereto and dispersed by treatment with ultrasonic wave for 30 minutes to obtain an alumina slurry. Without adding dysprosium nitrate or lanthanum nitrate, to the alumina slurry was added 941 g of a carbon powder (acetylene black) having a sulfur content of 0.0005 parts by weight in the 100 parts by weight of the carbon powder itself were mixed for 20 minutes by a particle granulator and the obtained mixture was dried at 120°C for 15 hours to obtain a raw material for nitridation reaction. Using the obtained raw material for nitridation reaction, nitridation reaction was carried out and excess carbon powder was removed in the similar manner to Comparative Example 1 to obtain an aluminum nitride-based powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1 and Table 2.

[0043]

#### Comparative Example 4

Using 50 g of the aluminum nitride-based powder obtained by Comparative Example 3 and 1 kg of alumina balls with 15 mm $\phi$  were put in a wide mouth polyethylene bottle with 1000 mL capacity and dry way ball mill pulverization was carried out for 6 hours. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1 and Table 2.

[0044]

#### Comparative Reference Example 1

Using the aluminum nitride-based powder obtained in Comparative Example 1, doctor blade formation was carried out in the similar manner to Reference Example 1. The formed body density was as low as 1.63 g/cm<sup>3</sup>.

[0045]

#### Comparative Reference Example 2

Using the aluminum nitride-based powder obtained in Comparative Example 4, doctor blade formation was carried out in the similar manner to Reference Example 1. Although the formed body density was as high as 1.80 g/cm<sup>3</sup>, cracking took place at 4 points per 50 cm of the resulting sheet-like formed body with a width of 100 mm at the time of drying the sheet-like formed body.

[0046]

[Table 1]

	Mean particle diameter (μm)	Content of 1 μm or less fine particles (wt.%)	BET specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pressurized powder body density (g/cm <sup>3</sup> )
Example 1	2.18	8	2.0	1.77
Example 2	2.09	10	2.5	1.70
Comparative Example 1	2.19	14	2.5	1.67
Comparative Example 2	1.95	13	2.2	1.63
Comparative Example 3	2.16	15	2.6	1.57
Comparative Example 4	1.12	40	3.6	1.74

[0047]

[Table 2]

	Oxide Type	Oxide (wt.%)	Sulfur content (ppm)	Oxygen amount in aluminum nitride-based powder (wt.%)
Example 1	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	120	1.43
Example 2	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	120	Not measured
Comparative Example 1	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	< 5	1.90
Comparative Example 2	-	0	190	1.08
Comparative Example 3	-	0	< 5	1.11
Comparative Example 4	-	0	< 5	1.29

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

文献 3  
(11)特許出願公開番号

特開平5-147910

(43)公開日 平成5年(1993)6月15日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 21/072	G	7305-4G		
C 0 4 B 35/58	1 0 4 B	8821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-309040	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成3年(1991)11月25日	(72)発明者	宮井 健 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72)発明者	田中 紳一郎 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72)発明者	村瀬 光俊 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 窒化アルミニウム質粉末およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】ドクターブレード法による成形に好適な窒化アルミニウム質粉末およびその製造方法を提供する。

【構成】中心粒径が1.5~5 $\mu$ m、粒径1 $\mu$ m以下の微粒子の含有量が15重量%以下、BET比表面積が3.5m<sup>2</sup>/g以下、圧粉体密度が1.65g/cm<sup>3</sup>以上、ランタノイド族元素を酸化物に換算して0.5~10重量%含有し、硫黄を硫黄元素として70~500ppm含有する。

6

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】中心粒径が $1.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子の含有量が15重量%以下、BET比表面積が $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、圧粉体密度が $1.65 \text{ g/cm}^3$ 以上、ランタノイド族元素を酸化物に換算して0.5～10重量%含有し、硫黄を硫黄元素として70～500ppm含有していることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末。

【請求項2】アルミナ粉末とカーボン粉末とを混合し、該混合物を窒素を含む雰囲気中にて焼成し、焼成後余剰のカーボン粉末を酸化性雰囲気中で焼成除去することによる窒化アルミニウム質粉末の製造方法において、生成する窒化アルミニウム質粉末に対して該混合物中にランタノイド族金属化合物を酸化物に換算して0.5～10重量%含有させ、かつ、該混合物中に硫黄をカーボン100重量部に対して0.1～1重量部含有させることを特徴とする請求項1記載の窒化アルミニウム質粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特にドクターブレード法による成形に好適な窒化アルミニウム質粉末およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窒化アルミニウムは、熱伝導度がアルミナの数倍から十数倍と高いため放熱性に優れ、高電気絶縁性を有し、加えてシリコンチップに近い熱膨張係数を持っている。このため高速化、高出力化、多機能化、大型化を展開する半導体チップの実装用回路基板材料や、パッケージ材料として注目されている。

【0003】これらの材料に用いられる窒化アルミニウム質粉末には、良好な焼結性が必要である。そこで、この良好な焼結性を得るために窒化アルミニウム質微粉末が開発されてきた。さらに、窒化アルミニウム質粉末から得られた焼結体が高い熱伝導を示すために高純度化がはかられてきた。

【0004】実際の工業製品である基板およびICパッケージは、多くの場合ドクターブレード法によりシート状に成形され、焼結工程を経て製品となる。しかし、従来の窒化アルミニウム質粉末は焼結性と焼結体の熱伝導度に重きを置くため、ドクターブレード法に適した粉末とは言い難く、より成形性に優れた窒化アルミニウム質粉末の開発が望まれてきた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的はドクターブレード法による成形に好適な窒化アルミニウム質粉末およびその製造方法を提供することにある。

【0006】ドクターブレード法による成形を行うには、窒化アルミニウム質粉末を液体分散媒中に分散させ、スラリーを作製する。このとき、分散剤、バインダ

一、可塑剤、焼結助剤等を添加する。

【0007】このようにして得た混合物をボールミルまたは超音波分散法等によって分散処理を行い、窒化アルミニウム質粉末が均一に分散したスラリーを得る。該スラリーをドクターブレード装置によりキャリアフィルム上にシート状に成形し、乾燥させて厚さ $20 \mu\text{m}$ から2mmの範囲のシート状成形体を得る。

【0008】ここで、ドクターブレード法による成形時にしばしば割れの問題が発生する。シート状に成形されたスラリーから分散媒を蒸発させて固形として、シート状成形体を得るとき、乾燥工程で割れが発生して問題となることが多い。乾燥時に分散媒が蒸発するため体積収縮が生じ、これが原因となってシート状成形体に引張り応力が作用して割れが発生するものと考えられる。

【0009】シート状成形体を焼結する際に、成形のために添加したバインダー等を焼結工程の本焼成に入る前に焼成除去することが必要である。このバインダー等の除去工程時には、除去が容易で残留炭素含有量ができるだけ少なくなることが要求される。

【0010】シート状成形体は焼結工程を経て緻密な焼結体となるが、このときの収縮率が製品の精度に大きな影響を与える。すなわち、成形体密度が高ければ焼結時の収縮は小さく、寸法精度の良い製品が得られる。従って高い成形体密度が得られる窒化アルミニウム質粉末の開発が望まれている。

【0011】このように、ドクターブレード成形に好適な窒化アルミニウム質粉末には多くの性質が求められているが、従来の窒化アルミニウム質粉末でこれらの条件をすべて満足するものは未だ得られていない。

【0012】

【課題を解決するための手段】かかる事情に鑑み、本発明者らはドクターブレード成形に好適に用いられる窒化アルミニウム質粉末について検討を行った結果、硫黄の存在が焼結性を改善すること、特に窒化反応原料中にランタノイド族金属化合物と硫黄とを共存させることによりドクターブレード成形に好適な窒化アルミニウム質粉末が得られることを見い出して本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は中心粒径が $1.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子の含有量が15重量%以下、BET比表面積が $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、圧粉体密度が $1.65 \text{ g/cm}^3$ 以上、ランタノイド族元素を酸化物に換算して0.5～10重量%含有し、硫黄を硫黄元素として70～500ppm含有していることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末、およびアルミナ粉末とカーボン粉末とを混合し、該混合物を窒素を含む雰囲気中にて焼成し、焼成後余剰のカーボン粉末を酸化性雰囲気中で焼成除去することによる窒化アルミニウム質粉末の製造方法において、生成する窒化アルミニウム質粉末に対して該混合物中にランタノイド族金属化合物を酸化物



に換算して0.5~10重量%含有させ、かつ、該混合物中に硫黄をカーボン100重量部に対して0.1~1重量部含有させることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末の製造方法を提供するものである。ここでランタノイド族元素とは、原子番号57のランタン(La)から原子番号71のルテチウム(Lu)までの元素をいう。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の窒化アルミニウム質粉末の中心粒径の範囲は1.5~5 $\mu$ m、さらに好ましくは2~3 $\mu$ mである。中心粒径が1.5 $\mu$ m未満では、ドクタブレード法によるシート状成形体の乾燥時に割れが発生しやすくなり、一方、中心粒径が5 $\mu$ mを超えると焼結が困難となる。

【0015】本発明の窒化アルミニウム質粉末のBET比表面積は3.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、2.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下がさらに好ましい。BET比表面積が3.5 $\text{m}^2/\text{g}$ より大きいとバインダー除去が困難で、バインダー除去焼成後の残留炭素含有量が多くなる。炭素含有量が多くなると焼結に悪影響を及ぼし、焼結体密度が低くなる。良好なバインダー除去性を有する窒化アルミニウム質粉末としては、粒径に比してBET比表面積が小さいことが必要である。

【0016】本発明の窒化アルミニウム質粉末は粒径が1 $\mu$ m以下の微粒子の含有量が15重量%以下であることが好ましい。微粒子の含有量が15重量%を超える場合にはバインダー除去性が悪くなる。

【0017】本発明の窒化アルミニウム質粉末は圧粉体密度が1.65 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上が好ましく、1.70 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上がさらに好ましい。ドクタブレード成形に使用する窒化アルミニウム質粉末として、圧粉体密度が1.65 $\text{g}/\text{cm}^3$ より低い場合は凝集粒が多く、十分に高い成形体密度を得ることができない。ここで、圧粉体密度とは1000 $\text{kg}/\text{cm}^3$ の圧力で金型を使用してペレット状に成形した成形体の密度のことである。

【0018】熱伝導度の高い緻密な焼結体を得るためには、窒化アルミニウム質粉末中に焼結助剤であるランタノイド族元素が均一に含有されていなければならない。ランタノイド族金属化合物を窒化反応前に添加することにより、窒化反応中に焼結助剤としての効果により粒成長が促進されて、所望の窒化アルミニウム質粉末を得ることができる。ここで、ランタノイド族元素の含有量は酸化物に換算して0.5~10重量%の範囲が焼結に好適である。さらに好ましくは1~5重量%の範囲である。

【0019】ランタノイド族元素の含有量が酸化物に換算して0.5重量%より少ない場合には、焼結助剤としての効果が小さく、粒成長の効果が期待できない。また、焼結体密度および熱伝導度の低下を招く。10重量%を超えると粒成長が進みすぎて凝集粒が増加する傾向にある。さらに焼結体密度および熱伝導度の低下を招くので好ましくない。

【0020】焼結助剤であるランタノイド族元素を含有した窒化アルミニウム質粉末中には、さらに硫黄が硫黄元素として70~500ppm含有されていることが必要である。本発明の窒化アルミニウム質粉末は、中心粒径が1.5~5 $\mu$ mと比較的大きいため、硫黄が含有されていない場合には、成形性には優れていても焼結性に問題が生じる。そこで、本発明においては、焼結助剤の補助的作用を有する硫黄を共存させることにより、ランタノイド族元素との相乗効果により焼結性が改善されることが見い出された。

【0021】硫黄含有量は、窒化アルミニウム質粉末に対して硫黄元素として70ppmより少ない場合は十分な焼結の効果が認められず、500ppmより多い場合は焼結体を作製した場合に焼結体中に硫黄の残存量が多くなり、絶縁性や誘電損失等の焼結体の電気的性質が劣化するので好ましくない。

【0022】本発明においては、水と分散剤とバインダーとアルミナ粉末とを公知の方法により均一に分散させてアルミナスラリーを得、これにランタノイド族化合物を加えた。次に、カーボン粉末と硫黄または硫黄を含む化合物とを硫黄がカーボン100重量部に対して0.1~1重量部となるように加えて均一な混合物とし、これを乾燥させて窒化反応用原料を作製した。該窒化反応用原料を窒素を含む雰囲気中にて焼成し、焼成後余剰のカーボン粉末を酸性性雰囲気中で焼成除去することにより窒化アルミニウム質粉末を得た。

【0023】ここで、添加、混合、乾燥、焼成等は一般に知られている方法を用いることができる。

【0024】たとえば、アルミナ粉末にディスプロシウム化合物を均一に添加するためには、アルミナ粉末を水中でpHが8以上において分散させてスラリーを作製し、その中に硝酸ディスプロシウム水溶液とアルカリ性の液とをpHが8以下に低下しないように同時に滴下しながら水酸化ディスプロシウムとして析出させ、次に、水酸化ディスプロシウムを析出させたアルミナスラリーにカーボン粉末を加え、混合後乾燥させ、窒化反応用原料とする方法である。なお、ディスプロシウム化合物の代わりに他のランタノイド族金属化合物を用いる場合も同様の方法を用いることができる。

【0025】分散剤としては、ポリカルボン酸アンモニウムや界面活性剤を用いることができる。

【0026】バインダーとしては、ポリエチレングリコールやポリビニルアルコールを用いることができる。

【0027】アルミナ粉末としては、純度99.0重量%以上で、平均粒子径が0.2~4 $\mu$ mのものをを用いる。

【0028】カーボン粉末としては、平均粒子径が10 $\mu$ m以下のものを用いる。通常はアセチレンブラックやファーネスブラックが使用できる。

【0029】ここで、カーボン粉末中に硫黄が含まれて

いる場合は、該カーボン粉末をそのまま使用できるが、硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対して0.1重量部以下であるカーボン粉末を使用する場合には、硫黄単体あるいは硫黄を含む化合物を添加し、カーボン粉末100重量部に対して0.1~1重量部の硫黄が該混合物中に含まれるようにすることが必要である。

【0030】硫黄を含む化合物としては、硫酸アルミニウムや硫酸アンモニウム等の硫酸塩、硫化カルシウムや硫化亜鉛等の硫化物を用いることができる。

【0031】ランタノイド族金属化合物としては、酸化物や硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩等を用いることができる。

【0032】こうして得られた窒化反応用原料を、窒素雰囲気中で焼成し、窒化反応を行うことによりドクターブレード成形に好適な窒化アルミニウム質粉末が得られる。このとき窒素流量と焼成温度が窒化反応に影響を与える。窒素流量が窒化反応用原料1kg当り1時間当り2m<sup>3</sup>以上である場合には、本発明の窒化アルミニウム質粉末が得られないことがある。窒素流量が0.05m<sup>3</sup>以下の場合には、窒化反応が十分に進行せず、アルミナ粉末粒子の中心部が未反応のまま残存することがあるので好ましくない。

【0033】窒化反応は一般に1500~1800℃の温度範囲で行われるが、より好ましくは1550~1700℃の温度範囲である。1500℃以下ではアルミナ粉末粒子の中心部が未反応のまま残存することがあり、1800℃以上では窒化アルミニウム質粒子の焼結が進行し、凝集粒が多くなり、粒度分布がブロードとなり圧粉体密度が大巾に低下するので好ましくない。

【0034】

【発明の効果】本発明の窒化アルミニウム質粉末は、ドクターブレード成形により得られるシート状成形体の乾燥時における割れの発生が生じにくく、成形体密度の高いものを得ることができ、産業上きわめて有用なものである。

【0035】以下、実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明は下記実施例により制限されるものではない。

【0036】なお、粉末の特性は以下の装置および方法により測定した。

【中心粒径および粒径1μm以下の微粒子の含有量】

：マイクロメリティックス社製 セディグラフ E5000

窒化アルミニウム質粉末3gを、第一工業製薬株式会社製セラモD-18の0.5重量% n-ブタノール溶液40gに超音波で10分間処理することにより分散させて測定した。アルミナ粉末については、アルミナ粉末3gをヘキサメタリン酸ナトリウムの0.01重量%水溶液47gに超音波で10分間処理することにより分散させて測定した。

【BET比表面積】

：マイクロメリティックス社製 BET比表面積測定装置

フローソーブ11 2300型

【酸素量】

：株式会社堀場製作所製 セラミックス中酸素窒素分析装置

EMGA-2800

標準試料は社団法人日本セラミックス協会製

窒化ケイ素粉末R-005を使用した。

【圧粉体密度】

：直径20mm用の一軸成形金型を使用し、窒化アルミニウム質粉末3gをバインダー等の添加なしで1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えてペレット状に成形し、寸法と重量から密度を算出した。

【カーボン粉末中および窒化アルミニウム質粉末中の硫黄含有量】

：フィリップス社製 蛍光X線分析装置 PW1480型

硫黄を2500ppm程度含むカーボン粉末中の硫黄含有量を湿式化学分析により定量し、蛍光X線分析の標準試料とした。また、硫黄のKα線の純強度から比例計算により硫黄含有量を算出した。

【0037】

【実施例】

実施例1

水1900gに第一工業製薬株式会社のノイゲンEA-137を8.3g、サンノブコ株式会社製のSN-DISPERSANT5468を7.5g、和光純薬工業株式会社製のポリエチレングリコール(平均分子量1000)を29.4g溶解させ、中心粒径が0.4μmでBET比表面積が8.2m<sup>2</sup>/gでNa<sub>2</sub>O含有量が0.21重量%の住友化学工業株式会社製のアルミナ粉末(純度99.7重量%)2000gを加えて、30分間の超音波処理により分散させてアルミナスラリーを得た。濃硝酸80g、水120gに日本イットリウム株式会社製の酸化ディスプロシウムを溶解させ硝酸ディスプロシウム水溶液としたものを該アルミナスラリーに滴下した。酸化ディスプロシウムの添加量は、生成する窒化アルミニウム質粉末に対して3重量%に相当する。硝酸ディスプロシウム水溶液の滴下と同時に濃アンモニア水を滴下し、pHが9.5付近になるように調整し、またSN-DISPERSANT5468も82.5g同時に滴下し、粘度上昇を抑えた。濃アンモニア水は約75gを要した。さらに硫酸アルミニウム10.1g(硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.30重量部)を水100gに溶解したものを加えた。このようにして得られた水酸化ディスプロシウム析出アルミナスラリーとカーボン粉末100重量部に対し硫黄含有量が0.0005重量部以下のカーボン粉末(アセチレンブラック)941gとを富士産業株式会社製パーティカル

グラニュレータを使用して20分間混合し、得られた該混合物を120℃で15時間乾燥させて窒化反応用原料を得た。該窒化反応用原料400gをグラファイト製のトレー上に厚さ15mmとなるように仕込み、窒素流量が窒化反応用原料1kg当り1時間当り0.38m<sup>3</sup>の窒素気流中1590℃にて8時間焼成し窒化反応を行った。昇温速度は2.6℃/分とした。窒化反応後、空气中で700℃にて2時間焼成し、余剰カーボン粉末を除去し、窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1および表2に示す。

#### 【0038】実施例2

水を1600gとした以外は実施例1と同様にしてアルミナスラリーを得た。該アルミナスラリー中に、日本イットリウム株式会社製の硝酸ランタン水溶液497mlを滴下した。硝酸ランタン水溶液1000ml中に、ランタンがLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として100g含まれるよう調整した。硝酸ランタン水溶液の滴下量は、生成する窒化アルミニウム質粉末に対して、酸化ランタンに換算して3重量%に相当する。硝酸ランタン水溶液の滴下と同時に濃アンモニア水を滴下し、pHが9.5付近になるように調整し、またSN-DISPERSANT5468も82.5g同時に滴下し、粘度上昇を抑えた。濃アンモニア水は約75gを要した。さらに硫酸アルミニウム10.1g(硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.30重量部)を水100gに溶解したものを加えた。このようにして得られた水酸化ランタン析出アルミナスラリーとカーボン粉末100重量部に対し硫黄含有量が0.0005重量部以下のカーボン粉末(アセチレンブラック)941gとをパーティカルグラニュレータを使用して20分間混合し、生成した該混合物を120℃で15時間乾燥させて窒化反応用原料を得た。得られた窒化反応用原料を用いて実施例1と同様にして窒化反応および余剰カーボン粉末の除去を行って窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1および表2に示す。

#### 【0039】参考例1

実施例1で得られた窒化アルミニウム質粉末を使用し、分散剤として和光純薬工業株式会社製のトリオレインを、バインダーとして積水化学工業株式会社製のポリビニルブチラールを、可塑剤として和光純薬工業株式会社製のジオクチルフタレートと窒化アルミニウム質粉末100重量部に対して各々2重量部、10重量部、5重量部添加し、分散媒としてトルエンとエタノールの重量比6:4の混合物を使用し、ドクターブレード成形を行って100mm幅のシート状成形体を作製した。シート状成形体の乾燥時の割れの発生は無く、成形体密度は1.76g/cm<sup>3</sup>と高いものであった。

#### 【0040】比較例1

実施例1において硫酸アルミニウムを添加せず、実施例1と同様にして窒化反応用原料を得た。該窒化反応用原

料400gをグラファイト製のトレー上に厚さ15mmとなるように仕込み、窒素流量が窒化反応用原料1kg当り1時間当り0.38m<sup>3</sup>の窒素気流中1660℃にて8時間焼成し窒化反応を行った。昇温速度は2.6℃/分とした。窒化反応後、空气中で700℃にて2時間焼成し、余剰カーボン粉末を除去し、窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1および表2に示す。

#### 【0041】比較例2

10 水1800gにノイゲンEA-137を8.3g、SN-DISPERSANT5468を7.5g、ポリエチレングリコール(平均分子量1000)を29.4g溶解させ、中心粒径が0.4μmでBET比表面積が8.2m<sup>2</sup>/gでNa<sub>2</sub>O含有量が0.21重量%のアルミナ粉末2000gを加え、さらに硫黄粉末を4.71g添加し、30分の超音波処理により分散させてアルミナスラリーを得た。硫黄添加量は後に混合するカーボン粉末100重量部に対して0.50重量部に相当する。該アルミナスラリーに硝酸ディスプロシウムあるいは硝酸ランタンを添加せず、このアルミナスラリーとカーボン粉末100重量部に対し硫黄含有量が0.0005重量部以下のカーボン粉末(アセチレンブラック)941gとをパーティカルグラニュレータを使用して20分間混合し、生成した該混合物を120℃で15時間乾燥させて窒化反応用原料を得た。得られた窒化反応用原料を用いて比較例1と同様にして窒化反応および余剰カーボン粉末の除去を行って窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1および表2に示す。

#### 30 【0042】比較例3

水1800gにノイゲンEA-137を8.3g、SN-DISPERSANT5468を7.5g、ポリエチレングリコール(平均分子量1000)を29.4g溶解させ、中心粒径が0.4μmでBET比表面積が8.2m<sup>2</sup>/gでNa<sub>2</sub>O含有量が0.21重量%のアルミナ粉末2000gを加え、30分の超音波処理により分散させて得たアルミナスラリーに硝酸ディスプロシウムあるいは硝酸ランタンを添加せず、このアルミナスラリーとカーボン粉末100重量部に対し硫黄含有量が0.0005重量部以下のカーボン粉末(アセチレンブラック)941gとをパーティカルグラニュレータを使用して20分間混合し、生成した該混合物を120℃で15時間乾燥させて窒化反応用原料を得た。得られた窒化反応用原料を用いて比較例1と同様にして窒化反応および余剰カーボン粉末の除去を行って窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。および表2に示す。

#### 【0043】比較例4

比較例3により得られた窒化アルミニウム質粉末50gと、15mmφのアルミナボール1kgを1000ml

のポリエチレン製広口瓶に入れ、乾式でボールミル粉碎を6時間行った。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1および表2に示す。

【0044】比較参考例1

比較例1により得られた窒化アルミニウム質粉末を使用し、参考例1と同様にしてドクターブレード成形を行った。成形体密度は $1.63\text{ g/cm}^3$ と低いものであった。

\*【0045】比較参考例2

比較例4により得られた窒化アルミニウム質粉末を使用し、参考例1と同様にしてドクターブレード成形を行った。成形体密度は $1.80\text{ g/cm}^3$ と高いものであったが、シート状成形体には乾燥時に幅100mmのシート状成形体50cm当り4ヶ所の割れが発生した。

【0046】

\*【表1】

	中心粒径 ( $\mu\text{m}$ )	1 $\mu\text{m}$ 以下の 微粒子の 含有量 (重量%)	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	圧粉体密度 ( $\text{g/cm}^3$ )
実施例1	2.18	8	2.0	1.77
実施例2	2.09	10	2.5	1.70
比較例1	2.19	14	2.5	1.67
比較例2	1.95	13	2.2	1.63
比較例3	2.16	15	2.6	1.57
比較例4	1.12	40	3.6	1.74

【0047】

※ ※【表2】

	酸化物 種類	(重量%)	硫黄含有量 (ppm)	窒化アルミニウム質粉末 の酸素量 (重量%)
実施例1	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	120	1.43
実施例2	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	120	測定せず
比較例1	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	<5	1.90
比較例2	—	0	190	1.08
比較例3	—	0	<5	1.11
比較例4	—	0	<5	1.29